

AN 2000:540920 CAPLUS

DN 133:157727

TI Phase-change **optical** recording **medium** having
silver-indium-antimony-tellurium recording layer

IN Yuzuhara, Hajime

PA Ricoh Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM B41M005-26

ICS C22C012-00; G11B007-24

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000218938	A2	20000808	JP 1999-22145	19990129
PRAI	JP 1999-22145		19990129		

AB The recording medium, useful as DVD-R (recordable), etc., has a recording layer comprising Ag.alpha.In.beta.Sb.gamma.Te.delta.M.epsilon. [1 .ltoreq. .alpha. < 10; 1 < .beta. .ltoreq. 20; 35 .ltoreq. .gamma. .ltoreq. 70; 20 .ltoreq. .delta. .ltoreq. 35; .alpha. + .beta. + .gamma. + .delta. + .epsilon. = 100; M = **B** Pt, Fe, Co, Ni; 0 < .epsilon. < 5]. B and Pt prevent deterioration of the medium due to heat generated during repeated recording and Fe, Co, and Ni increases weatherability.

ST phase change optical recording silver indium antimony tellurium boron

IT Erasable **optical disks**

Optical recording materials

(phase-change **optical** recording **medium** having

Ag-In-Sb-Te recording layer addnl. contg. B, P, Fe, Co, or Ni)

IT	287119-47-5	287119-48-6	287119-49-7	287119-50-0	
	287119-51-1	287119-52-2	287119-53-3	287119-54-4	287119-55-5
	287119-56-6	287119-57-7	287119-58-8	287119-59-9	287119-60-2
	287119-61-3	287119-62-4	287119-63-5	287119-64-6	287119-65-7
	287119-66-8	287119-69-1			

RL: DEV (Device component use); USES (Uses)

(phase-change **optical** recording **medium** having

Ag-In-Sb-Te recording layer addnl. contg. B, P, Fe, Co, or Ni)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-218938

(P2000-218938A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X 2 H 1 1 1
C 2 2 C 12/00		C 2 2 C 12/00	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-22145

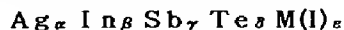
(22) 出願日 平成11年1月29日 (1999.1.29)

(71) 出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72) 発明者 饒原 肇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(74) 代理人 100074505
弁理士 池浦 敏明 (外1名)
Fターム (参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA39 EA41
EA44 FA01 FA12 FA14 FB09
FB12 FB17 FB21 FB23 FB24
FB30
5D029 JA01 JC17

(54) 【発明の名称】 相変化光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 書き換え可能なDVDあるいは大容量ビデオディスク等に使用されるAg-In-Sb-Te系の記録層を有する相変化光記録媒体において、該記録層に少なくとも1種以上の元素を添加し、信頼性を確保すると共に環境保存性および繰り返し再生特性の向上を図る。



(上記式(1)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$
 $0.35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta$

【解決手段】 基板上に記録層を有し、該記録層の非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用して情報の記録および再生を行う相変化光記録媒体において、前記記録層が下記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有する。

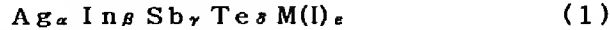
【化1】

(1)

+ $\varepsilon = 100$ 、M(I)がBまたはPtで、 $0 < \varepsilon < 5$ である。)

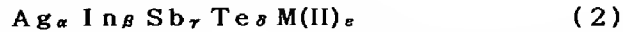
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層を有し、該記録層の非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用して情報の記録および再生を行う相変化光記録媒体において、前記記録層が*



(上記式(1)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$ 、 $0 < 35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 、M(I)がBまたはPtで、 $0 < \epsilon < 5$ である。)

【請求項2】 請求項1記載の相変化光記録媒体において*



(上記式(1)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$ 、 $0 < 35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 、M(II)がFe、CoまたはNiで、 $0 < \epsilon < 5$ である。)

【請求項3】 請求項1または2記載の相変化光記録媒体において、基板上に、下部保護層、前記記録層、上部保護層、反射層をこの順に有することを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項4】 請求項3記載の相変化光記録媒体において、前記上部保護層が熱伝導率が異なる2層以上の層からなることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の相変化光記録媒体において、線速度が $3\text{m/sec.} \sim 8\text{m/sec.}$ で使用されることを特徴とする相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、書き換え可能なDVD、大容量ビデオディスク等に使用される相変化光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】書き換え可能な相変化光記録媒体は、直径 120mm で、容量 650MB であるCD-RWが普及し始め、さらに高速、大容量に向けた開発が行われている。また片面容量 2.6GB 、波長 650nm 、NA0.60の光学系を使用し、基板厚 0.6mm の貼り合わせ方式を採用したDVD-RAMが実用化されようとしている。さらに容量 $3.0\text{GB} \sim 4.7\text{GB}$ の開発も進んでいる。特にDVD-ROM容量に相当する容量 4.7GB の書き換え可能な相変化光記録媒体においては、波長が 635nm 、NA0.60の光学系を用い、記録再生を行うことにより実用化に向けた開発が進められている。この場合の相変化光記録材料は、Ag、In、Sb、Teの4元系材料を用いており、この材料により大容量化が可能になっている。

【0003】しかし、基本的な特性が達成されても、記録された情報が長時間、様々な環境条件に置かれた場合、情報が消えたり、再生不能となるような状態になってしまうようでは媒体として機能しない。高温高湿下で★50

*下記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有することを特徴とする相変化光記録媒体。

【化1】

※て、前記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料に代えて下記式(2)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有することを特徴とする相変化光記録媒体。

【化2】

★の長時間の保存性、あるいは繰り返し再生時の長時間安定性が確保されてはじめて記録媒体といえるわけである。

【0004】これまで保存特性の向上、繰り返しオーバーライト記録特性の向上を目的とした記録材料として、(Agおよび/またはAu)In(Sbおよび/またはBi)(Taおよび/またはSe)に、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素を添加した記録層を有する記録媒体が提案されている(特開平6-60419号公報参照)。線速はCD規格 $1.2 \sim 2.8\text{m/s}$ の範囲で、繰り返しオーバーライト記録特性を向上することが効果として挙げられている。同様な系で(Agおよび/またはAu)(Inおよび/またはAl)(Sbおよび/またはBi)(Teおよび/またはSe)にSi、Ge、SnまたはPbを添加し、低線速から高線速($10 \sim 20\text{m/s}$)まで繰り返しオーバーライト回数および保存特性の向上を図るものもある(特開平8-267926号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、昨今、相変化光記録媒体にも大容量、高速記録再生が要求され、DVDにおいて、ROM、R(Recordable)で容量 4.7GB 、 3.95GB とCD容量の約6～7倍となっている。ROMにおいては2層にすることで約 8.5GB の容量が得られる。 3.9GB 以上の容量を有する書き換え可能な相変化光記録媒体に適した記録層材料および組成の開発において、容量だけでなく回転速度も要求がより高くなっており、書き換え可能なCDとは材料組成が異ならざるを得ない。

【0006】上述のように記録層材料として高密度記録に適したAg、In、Sb、Teからなる4元系材料をもとに各元素の組成を最適化させ、これにより初期特性のみならず、繰り返しオーバーライト特性、保存特性に優れ、信頼性の高い媒体を得ることは可能である。しかしながら、高温高湿下での長時間の保存性、あるいは繰り返し再生時の長時間安定性が確保されるなど、あらゆる特性を最良にすることは高線速大容量化になればなるほど困難となる傾向が高い。

【0007】本発明は上記背景に鑑みてなされたもので、書き換え可能なDVDあるいは大容量ビデオディスク等に使用されるAg-In-Sb-Te系の記録層を有する相変化光記録媒体において、該記録層に少なくとも1種類以上の元素を添加し、高信頼性を確保すると共に環境保存特性および繰り返し再生特性の向上を図ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一 *



(上記式(1)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$ 、 $0.35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 、M(Ⅰ)がBまたはPtで、 $0 < \epsilon < 5$ である。)

【0010】第二に、上記第一に記載した相変化光記録媒体において、前記式(1)で表わされる元素の原子比※



(上記式(1)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$ 、 $0.35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 、M(Ⅱ)がFe、CoまたはNiで、 $0 < \epsilon < 5$ である。)

【0012】第三に、上記第一または第二に記載した相変化光記録媒体において、基板上に、下部保護層、前記記録層、上部保護層、反射層をこの順に有することを特徴とする相変化光記録媒体が提供される。

【0013】第四に、上記第三に記載した相変化光記録媒体において、上記上部保護層が熱伝導率が異なる2層以上の層からなることを特徴とする相変化光記録媒体が提供される。

【0014】第五に、上記第一〜第四のいずれかに記載した相変化光記録媒体において、線速度が3m/sec. ~ 8m/sec. で使用されることを特徴とする相変化光記録媒体が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。上述のように本発明は、基板上に記録層を有し、該記録層の非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用して情報の記録および再生を行う相変化光記録媒体において、前記記録層が前記式(1)または式(2)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有することを特徴とする。

【0016】Ag-In-Sb-Te系記録材料において、繰り返しオーバーライトと特性および記録再生特性の優れた有効な組成範囲は、下記式(3)で表わされる範囲である。

【0017】

【化5】



(上記式(3)において、 $1 \leq \alpha < 10$ 、 $1 < \beta \leq 2$ 、 $0.35 \leq \gamma \leq 70$ 、 $20 \leq \delta \leq 35$ である。)

*に、基板上に記録層を有し、該記録層の非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用して情報の記録および再生を行う相変化光記録媒体において、前記記録層が下記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有することを特徴とする相変化光記録媒体が提供される。

【0009】

【化3】

※からなる記録材料に代えて下記式(2)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有することを特徴とする相変化光記録媒体が提供される。

【0011】

【化4】

★【0018】上記組成範囲において、記録層は初期化後、結晶相が、AgSbTe₂、InSbTe₂、InTe₂相のいずれか2相以上と、Sb、Teからなる結晶相を有する。特に、AgSbTe、InSbTe、InTe系結晶相は立方晶系に属し、非晶質相と結晶相の可逆的相変化が高速で起こる。微小マークで、しかもマーク端がシャープであり、高密度記録に適している。

【0019】しかしながら、このような優れた記録再生特性を持っても環境保存特性および繰り返し再生特性がやや劣る場合がある。そのような場合において、これら特性を保持したまま、第5の元素を添加することにより信頼性を向上することが可能である。言うまでもなく環境保存性が良いことは、記録マークが高温高温下において劣化しないことであり、繰り返し再生特性が良いことは、一定の再生パワーを照射し続けることで劣化しないことである。いずれにしても劣化する場合は、マークである非晶質相がマーク端あるいはマーク内部において部分的に結晶化が起こることである。従って、これら変化を抑制する働きを持つ元素を選択する必要がある。

【0020】そのような元素の作用としては結晶化速度を下げる、結晶化温度を上げることである。結晶化速度を下げるには構成元素であるAg、In、Sb、Teの少なくとも1種類以上の元素と結合する(固溶する)ことなく、非晶質相から結晶相へ転移する過程において、元素移動を抑制させる。これには原子半径が構成元素に対して小さいこと、価数が高い元素がその役割を担う。一方、繰り返し再生時による再生光による熱の影響で劣化する場合を抑制する元素としては、高融点でしかも原子半径がIn、Sbより小さい元素である。このような元素としては、B、Ptが有効である。また、環境保存特性においては、例えば90℃、85%RHのような温湿度条件での劣化を抑制する元素としては、Fe、Co、Niが適している。その他Cr、Zrなども効果

がある。これら元素の添加量は多すぎると、より高い線速時の記録において、繰り返しオーバーライト特性が劣化したりするので、添加量は0.1原子%~5原子%の範囲が良く、好ましくは0.3~3原子%である。

【0021】以上は記録層に限った場合であるが、媒体の特性が良くなければ効果がない。まず、Ag-In-Sb-Te系記録材料で記録再生が良いことが前提である。そのためには透明基板上に、下部保護層、記録層、上部保護層、反射層の順に積層した構成にする。また線速に応じて、さらに非晶質と結晶間相変化を有効に行わせるため、熱設計上多層構成とすることで、より広範囲に対応させることができる。透明基板上に下部保護層、記録層、その上に熱伝導率の異なる上部保護層を2層以上設け、さらに反射層を積層した構成とする。

【0022】上部保護層については、反射層に近いほど熱伝導率が高くなるようにする。下部保護層、上部保護層としては、 SiO_x 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 In-Sn-O 、 MgO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の金属化合物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 等の窒化物、 ZnS 、 ZnSe 、 TaS_4 や SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC 等の炭化物が挙げられる。これらの材料は単体あるいはこれらの混合物を用いる。例えば混合物としては ZnS と SiO_x 、 Ta_2O_5 と SiO_x が挙げられる。

【0023】これら材料の物性は、熱伝導率、比熱、熱膨張係数、屈折率および基板材料あるいは記録層材料との密着性等有り、高融点、熱伝導率が高く、熱膨張係数が小さく、密着性が良いといったことが要求される。上部保護層は繰り返しオーバーライト特性、記録感度に影響する。高い線速の場合、繰り返しオーバーライト特性向上のため等として、上部保護層2層の場合の組み合わせとしては、 $\text{ZnS}(80)\text{SiO}_2(20)/\text{MgO}/\text{Al}$ 合金、 $\text{ZnS}(80)\text{SiO}_2(20)/\text{ZnO}/\text{Al}(\text{Ti})$ などがある。反射放熱層には、 Al 、 Au 、 Cu 、 Ag 、 Cr 、 Sn 、 Zn 、 In 、 Pd 、 Ni 、 Si 、 Ge 、 Sb 、 Ta 、 W 、 Ti 等の金属を中心とした材料の単体、あるいは合金または混合物を用いることができる。

【0024】下部保護層の膜厚は50~250nmで、50nmより薄くなると、耐環境性保護機能の低下、耐熱性低下、放熱効果の低下となり好ましくない。好ましくは90nm~200nmがよい。250nmより厚くなるとスパッタ法等により膜作製過程において、膜温度の上昇により膜剥離やクラックが発生しやすくなる。また上部保護層の膜厚は10nm~100nmの範囲であり、15nm~50nmが好ましい。上部保護層の場合、10nmより薄いと基本的に耐熱性が低下し記録感度低下になり好ましくない。100nmを越えると温度

上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下により繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。反射層は熱を効果的に逃すことが重要であり、膜厚は厚すぎると放熱効率が良いが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。

【0025】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例では記録再生時の線速を3.5m/s~7.0m/sとした。PWM方式により記録変調方式をEFM+により記録した。記録パワーは10mW~15mWの範囲で消去パワーは最適となる値を使用した。PUHの波長は635nm、NA0.60である。再生パワーは2.0mW以下とした。繰り返し再生特性については、室温、湿度55%RHにて再生パワーを変えながら百万回繰り返し再生した後、特性が変化しないときの再生パワーを示す。特性はバイトエラー率を測定した。実施例において再生パワー1.2mWにおいて特性変化しない最大再生回数を示す。一方、環境保存特性は温度80℃、湿度85%RHで特性が変化しない最大時間を示す。

【0026】〔実施例1~9〕厚さ0.6mm、T.P0.75μmのポリカーボネート基板上に、スパッタ法により、 ZnSSiO_2 下部保護膜を成膜した。次に、所定の組成のAg-In-Sb-Teに第5の元素を添加した相変化記録層を積層した。次に、 ZnSSiO_2 上部保護層、反射層の順に積層し、有機保護膜を付けた後、貼り合わせた。その後、初期化を施し、媒体とした。線速3.5m/s、記録周波数22.5MHzで記録後、繰り返し再生特性を調べた。また、同様の方法で、上記保護層を $\text{ZnSSiO}_2/\text{ZnO}$ を2:1の膜厚比で2層とし、線速6m/s、記録周波数38.6MHzで記録し、繰り返し再生特性を調べた。結果を表1に示す。表中、上部保護層の1、2は1層、2層を表わしている。

【0027】〔実施例10~21〕厚さ0.6mm、T.P0.75μmのポリカーボネート基板上に、スパッタ法により ZnSSiO_2 下部保護膜を成膜した。次に、所定の組成のAg-In-Sb-Teに第5の元素を添加した相変化記録層を積層した。次に、 ZnSSiO_2 上部保護層、反射層の順に積層し、有機保護膜を付けた後、貼り合わせた。その後、初期化を施し、媒体とした。線速3.5m/s、記録周波数22.5MHzで記録後、環境保存特性を調べた。結果を表2に示す。活性化エネルギーは1.2eV以上であり、0.1eV以上の増加があった。

【0028】

【表1】

	4元素の組成 (%) (Ag _a :In _b : Sb _c :Te _d)	添加元素 (%) (M(I)) (e)	上部 保護 層	サイクル (万回)
実施例1	4.0:6.8: 60.0:28.7	B 0.5	1	120
実施例2	4.0:6.8: 59.5:28.7	B 1.0	1	100
実施例3	5:4.0: 64.7:28.5	B 0.3	2	120
実施例4	2.5:4.0: 64.5:28.5	B 0.5	2	150
実施例5	4.0:6.8: 60.0:28.7	Pt 0.5	1	180
実施例6	4.0:6.8: 59.7:28.7	Pt 0.8	1	120
実施例7	3.3:6.5: 60.5:28.7	Pt 1.0	1	80
実施例8	2.3:3.9: 65.0:28.5	Pt 0.3	2	150
実施例9	2.3:3.7: 65.0:28.5	Pt 0.5	2	100
比較例1	4.0:6.8: 60.5:28.7	なし	1	50
比較例2	2.5:4.0: 65.0:28.5	なし	1	80

表中、上部保護層は層の数を表す。

【0029】

* * 【表2】

	4元素の組成 (%) (Ag _a :In _b : Sb _c :Te _d)	添加元素 (%) (M(II)) (e)	ライフ タイム (時間)
実施例10	4.0:6.8: 60.0:28.7	Fe 0.5	750
実施例11	4.0:6.8: 59.5:28.7	Fe 1.0	700
実施例12	2.5:4.0: 64.7:28.5	Fe 0.3	600
実施例13	2.5:4.0: 64.5:28.5	Fe 0.5	550
実施例14	4.0:6.8: 60.0:28.7	Co 0.5	800
実施例15	4.0:6.8: 59.5:28.7	Co 1.0	750
実施例16	2.5:4.0: 64.7:28.5	Co 0.3	750
実施例17	2.5:4.0: 64.5:28.5	Co 0.5	700
実施例18	4.0:6.8: 60.0:28.7	Ni 0.5	800
実施例19	4.0:6.8: 59.5:28.7	Ni 1.0	700
実施例20	2.5:4.0: 64.7:28.5	Ni 0.3	750
実施例21	2.5:4.0: 64.5:28.5	Ni 0.5	700
比較例1	4.0:6.8: 60.5:28.7	なし	600
比較例2	2.5:4.0: 65.0:28.5	なし	450

【0030】

※50※【発明の効果】以上のように請求項1の相変化光記録媒

体は、基板上に記録層を有し、該記録層の非晶質相と結晶相の可逆的相変化を利用して情報の記録および再生を行う相変化光記録媒体において、前記記録層が前記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有するものであり、これによれば大容量、DVDROMの線速以上で、記録再生特性、繰り返しオーバーライト特性が良好な状態を保持したまま、繰り返し再生特性回数を向上させることができる相変化光記録媒体を得ることができる。

【0031】請求項2の相変化光記録媒体は、前記相変化光記録媒体の前記式(1)で表わされる元素の原子比からなる記録材料に代えて前記式(2)で表わされる元素の原子比からなる記録材料を含有させるものであり、これによれば大容量、DVDROMの線速以上で、記録再生特性、繰り返しオーバーライト特性が良好な状態を保持したまま、環境保存特性を向上させることができる相変化光記録媒体を得ることができる。

【0032】請求項3の相変化光記録媒体は、前記相変

化光記録媒体において、基板上に、下部保護層、前記記録層、上部保護層、反射層をこの順に積層した記録媒体であり、このような順序で各層を積層した記録媒体とすることにより、前記記録層の特性を十分に発揮することができ、大容量、DVDROMの線速以上で、記録再生特性、繰り返しオーバーライト特性が良好で、かつ、繰り返し再生特性回数および環境保存特性を良好にする相変化光記録媒体を得ることができる。

【0033】請求項4の相変化光記録媒体は、前記構成の記録媒体において上部保護層を熱伝導率の異なる2層以上にするもので、これによれば高い線速度において繰り返しオーバーライト特性をより向上させることができる記録媒体を得ることができる。

【0034】請求項5の相変化光記録媒体は、前記記録媒体を線速度3~8m/sec.の範囲で使用するものであり、前記記録媒体をこの範囲の線速度で使用することにより良好な繰り返しオーバーライト特性と繰り返し再生特性回数を得られる。